

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

## PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 275 433 A1

4(51) B 27 K 3/50  
C 09 D 5/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WF B 27 K / 319 708 5

(22) 12.09.88

(44) 24.01.90

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Walek, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Naumann, Jutta; Pfeiffer, Hans-Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. rer. nat. sc. Dipl.-Chem.; Trautner, Kurt, Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-Bio.; Heschel, Michael, Dr. rer. nat. Dipl.-Lehrer.; Hesse, Reiner, Dr. rer. silv. Dipl.-Forsting.; Kirk, Horst, Dr. rer. silv. Dipl.-Forsting.; Mielke, Dietmar, Dipl.-Chem., DD

(54) Neue Holzschutzmittel

(55) Holzschutzmittel, ölig, holzverfärbende und holzerstörende Pilze, Wirkstoffe, Cyanimidodithiocarbonate, Kombination, Kohlenwasserstoffe, Bindemittel, Leinöl, Alkydharze, Vinylharze, Polymere, Harze, Bitumen, Paraffin, Silikonöle

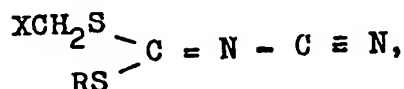
(57) Die Erfindung betrifft neuartige Holzschutzmittelwirkstoffe für ölige Holzschutzmittelformulierungen zum umfassenden Schutz von Holz gegen holzverfärbende und holzerstörende Pilze. Als Wirkstoffe enthalten die neuen Mittel substituierte Cyanimidodithiocarbonate allein oder in Kombination mit anderen bekannten Holzschutzmittelwirkstoffen. Neben Formulierungshilfsstoffen enthalten sie zusätzlich höhersiedende Kohlenwasserstoffe und/oder Bindemittel wie Leinöl, Alkydharze, Vinylharze, chlorierte Vinylharze, lösliche Polymere und/oder Harze, Bitumen, Paraffin, Silikonöle und/oder Chlorparaffine.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

**Patentansprüche:**

1. Neue Holzschutzmittel mit breitem Wirkungsspektrum, vorzugsweise gegen holzerstörende und insbesondere holzverfärbende Pilze, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben üblichen Formulierungshilfsstoffen als Wirkstoffe Cyanimidodithiocarbonate der allgemeinen Formel



- in der R einen niederen Alkyl-, Alkenyl- oder Aralkylrest bedeutet und X für Halogen steht, enthalten.
2. Neue Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe in Konzentrationen von 0,01–10 Masseanteilen in % enthalten.
3. Neue Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe allein oder in Kombination mit anderen bekannten Holzschutzmittelwirkstoffen enthalten.
4. Neue Holzschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben üblichen organischen Lösungsmitteln hydrophobierende Zusätze in Mengen von 1–10 Masseanteilen in % in Form von festen Paraffinen, chlorierten Paraffinen oder Silikonöl und/oder 0,5–20 Masseanteilen in % Bindemittel wie Leinöl, Leinölfirniß, Alkydharze, Vinylharze, chlorierte Vinylharze und/oder lösliche polymere Stoffe wie Harze, Bitumen oder Teeröle enthalten.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft neuartige Holzschutzmittelwirkstoffe für ölige Holzschutzmittelformulierungen zum umfassenden Schutz von Holz gegen holzverfärbende und holzerstörende Pilze.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Für den Schutz von Holz gegen Pilze sind eine Vielzahl von Wirkstoffen bekannt. Im praktischen Holzschutz findet aber nur eine sehr begrenzte Anzahl von Substanzen Verwendung, da die komplizierte Synthese neuer Wirkstoffe oft einen unvermeidbar hohen ökonomischen Aufwand sowie eine spezielle Rohstoffbasis erfordert.

Verwendet werden vor allem: Tributylzinnoxid, Pentachlorphenol, Dichlofluanid und Methylenbisrhodanid. Tributylzinnoxid ist ein langjährig bewährter Holzschutzmittelwirkstoff, der sich aber bei UV-Bestrahlung sehr schnell abbaut und somit keinen wirksamen Schutz gegen holzverfärbende Pilze gewährleisten kann. Pentachlorphenol besitzt zwar eine umfassende und langanhaltende Wirkung gegen holzverfärbende wie auch gegen holzerstörende Pilze, steht aber wegen seiner Persistenz und des enthaltenen Nebenprodukts als Umweltgift unter Kritik. In der Praxis muß das Mittel in verhältnismäßig hohen Konzentrationen (4 bis 8%ige Lösungen) angewendet werden, um dem Abbau durch UV-Strahlung entgegenzuwirken.

Dichlofluanid ist gegen holzverfärbende Pilze gut wirksam, doch erfordert seine geringe Wirksamkeit gegen holzerstörende Pilze ziemlich hohe Aufwandsmengen. Außerdem ist auch dieser Wirkstoff nicht gegen UV-Strahlung stabil. Methylenbisrhodanid ist gegen holzverfärbende Pilze gut wirksam, aber aus toxikologischen Gründen nicht allgemein anwendbar. Auch Kombinationen o.g. Wirkstoffe haben diese Probleme nicht gelöst. Die Haltbarkeit des Holzes wird durch den schnellen Abbau der Wirkstoffe an der Holzoberfläche beeinträchtigt, wodurch es zu einem Befall mit holzverfärbenden und holzerstörenden Pilzen kommt.

In den DD-PS 154957 und 155001 werden neue Holzschutzmittel bzw. Holzanstrichstoffe beschrieben, die sich durch ein breites Einsatzspektrum, verlängerte Wirkungsdauer und gute fungizide Wirkung auszeichnen. Sie enthalten Wirkstoffkombinationen aus Tributylzinverbindungen, Tributylzindialkyldithiocarbamaten und Tetraalkylthiuramdisulfid. Ein Nachteil dieser Holzschutzmittelkombination besteht in der relativ hohen Aufwandsmenge und den damit verbundenen Toxizitätsproblemen.

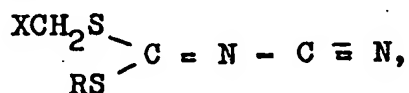
**Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue mindertoxische UV-stabile Holzschutzmittel-Wirkstoffe mit umfassender Wirkung gegen holzverfärbende und holzerstörende Pilze zu finden, die allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen zur Anwendung gelangen können.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Die Aufgabe der Erfindung ist es, neue, leicht zugängliche und leicht herstellbare Wirkstoffe aufzufinden, die für einen effektiven Holzschutz geeignet sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen Holzschutzmittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

R einen niederen Alky- oder Alkylrest oder einen Aralkylrest bedeutet und X für Halogen steht, enthalten.

Die neuen Wirkstoffe lassen sich nach literaturbekannten Verfahren (DD-PS 256693) durch Alkylierung von Kaliummonoestersalzen der Cyanimidodithiokohlensäure mit Chlorbrommethan und gegebenenfalls anschließende Umhalogenierung herstellen.

Sie sind überraschenderweise hervorragend wirksam gegen holzverfärbende und holzerstörende Pilze. Die erfindungsgemäße Wirkung gegenüber holzerstörenden Pilzen tritt bereits bei Konzentrationen von  $< 0,34 \text{ kg/m}^3$  ein. Die Wirkstoffe sind mindertoxisch und gut löslich in handelsüblichen organischen Lösungsmitteln. Sie dringen sehr gut in das Holz ein und garantieren somit einen Tiefenschutz des behandelten Materials. Das ist insofern besonders bedeutsam, da solche Wirkstoffe, die nur an der Oberfläche haften, das Holz bei Rißbildung nicht vor einem fungiziden Angriff schützen können.

Die erfindungsgemäßen Holzschutzmittel können neben üblichen organischen Lösungsmitteln auch hydrophobierende Zusätze in Mengen von 1–10 Masse-Anteil in % in Form von festen Paraffinen, chlorierten Paraffinen oder Silikonölen und/oder 0,5 bis 20 Masse-Anteil in % Bindemittel wie Leinöl, Leinölfirniß, Alkydharze, Vinylharze, chlorierte Vinylharze oder/und in dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch lösliche polymere Stoffe wie Harze, Bitumen oder Teeröle enthalten.

Für praktische Zwecke unter Beachtung der Anforderungen hinsichtlich Dauerwirkung und Sicherheit enthalten die erfindungsgemäßen Holzschutzmittel mindestens einen oder zwei der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in Konzentrationen von 0,1–10% vorzugsweise 0,2–3%. Die erfindungsgemäßen Holzschutzmittel können zusätzlich noch bekannte Holzschutzmittelwirkstoffe wie Tributylzinnoxid, Tributylzinnbenzoat, Pentachlorphenol, Dichlofluorid, Methylenbisrhodanid und/oder andere enthalten.

#### Ausführungsbeispiele

Nachstehend wird die Erfindung an Beispielen erläutert, ohne sie dadurch einzuschränken.

Die Ergebnisse werden in Form von Tabellen dargestellt, in denen die jeweilige zum Einsatz gelangenden Wirkstoffe und die verwendeten Konzentrationen sowie die Bonitur angegeben sind. Außerdem wurden einige Holzschutzmittelrezepturen bei diesen Prüfungen verwandt, die mit ihren Kurzbezeichnungen anschließend genannt werden. Die Testung erfolgt in der laut Versuchsbeschreibung angegebenen Konzentration.

##### Rezeptur 1

Chlormethyl-ethyl-cyanimidodithiocarbonat	2%
Chlorbenzol	10%
p-Chlorbenzol	20%
o-Dichlorbenzol	20%
Benzin 140/180	48%

##### Rezeptur 2

Chlormethyl-n-propyl-cyanimidodithiocarbonat	1,8%
Chlorbenzol	5%
p-Dichlorbenzol	10%
o-Dichlorbenzol	30%
Benzin 140/180	45,2%
Schweröl	8%

##### Rezeptur 3

Chlormethyl-iso-propyl-cyanimidodithiocarbonat	2%
Benzin	40%
Paraffin	5%
Montanharz	5%
Xylol	48%

##### Rezeptur 4

Chlormethyl-methyl-cyanimidodithiocarbonat	0,5%
Toluol	10%
Benzin	76%
Leinöl	10%
Alkydharz	3%
Sikkativ	0,5%

##### Rezeptur 5

Allyl-chlormethyl-cyanimidodithiocarbonat	0,8%
Vinylharz	5%
Silikonöl	1%
Benzin	23,2%
Xylol	70%

#### Rezeptur 6

Benzyl-chlormethyl-cyanimidodithiocarbonat	1%
Polystyrol	2%
Xylol	50%
Paraffin	2%
Silikonöl	1%
Chlorbenzol	10%
o-Dichlorbenzol	11%
p-Dichlorbenzol	23%

#### Rezeptur 7

Chlormethyl-methyl-cyanimidodithiocarbonat	0,5%
Tributylzinnoxid	0,8%
Chlorbenzol	15%
p-Dichlorbenzol	20%
o-Dichlorbenzol	25%
chloriertes Polyethylen	3%
Benzin 140/180	30,7%
Xylol	5%

#### Rezeptur 8

Pentachlorphenol	4,3%
Chlorbenzol	15%
p-Dichlorbenzol	20%
o-Dichlorbenzol	22%
chloriertes Polyethylen	3%
Benzin 140/180	30,7%
Xylol	5%

#### Beispiel 1

##### Testung gegen holzverfärbende Pilze

##### Versuchsbeschreibung

Schliffholzpappe in der Abmessung 4,5 × 13,4 cm wird mit 2,12 g Probelösung in der angegebenen Konzentration getränkt und getrocknet. Anschließend werden die Pappen im Xenontestgerät mit UV-Strahlung belastet. Die Belastung erfolgt in mehreren Stufen. Nach dieser Behandlung müssen die Pappen vor der biologischen Testung angefeuchtet werden. Die Beimpfung erfolgt mit einer Sporensuspension des Testpilzes *Pullularia pullulans*. Die beimpfte Pappe wird zum Brüten in eine feuchte Kammer eingelegt und bei einer Temperatur von 20 bis 26°C im Brutschrank aufbewahrt. Die Auswertung erfolgt nach 10 Tagen.

##### Boniturschema:

- 1 = starker Befall
- 2 = mittlerer Befall
- 3 = geringer Befall
- 4 = kein Befall

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt:

**Tabelle 1** Hemmung von holzverfärbenden Pilzen durch die erfindungsgemäßen Mittel